

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-119864

(P2002-119864A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J 4 G 0 6 9

37/02

3 0 1

37/02

3 0 1 M 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-317438 (P2000-317438)

(71) 出願人 000005821

(22) 出願日 平成12年10月18日 (2000. 10. 18)

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 久保 晶子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 友澤 淳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

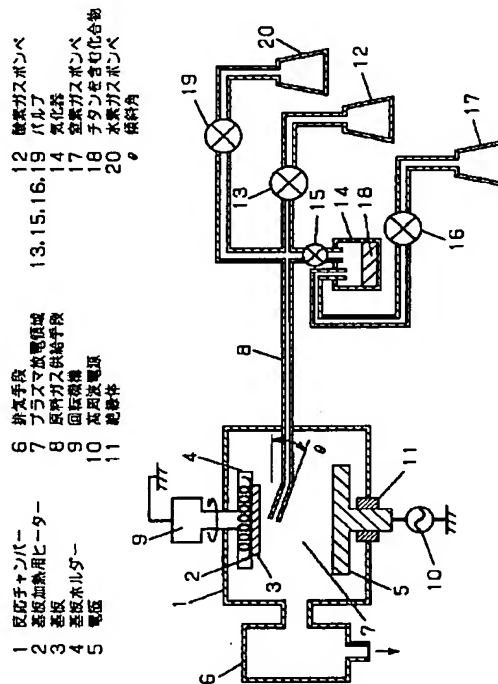
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可視光照射に対しても光触媒活性を発現する光触媒薄膜の低温合成法を提供することを目的とする。

【解決手段】 排気手段6を有する反応チャンバー1内に原料ガスを導入し、反応チャンバー内に設けた基板ホルダー4と電極5との間に電力を供給して原料ガスをプラズマ化し、基板ホルダーに保持した所定温度の基板上に光触媒薄膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気手段を有する反応チャンバー内に原料ガスを導入し、前記反応チャンバー内に設けた基板ホルダーと電極との間に電力を供給して前記原料ガスをプラズマ化し、前記基板ホルダーに保持した所定温度の基板上に酸化チタン薄膜を形成する光触媒薄膜の製造方法であって、前記基板ホルダーを回転させながら前記基板ホルダーと電極との間に前記基板ホルダーに対して所定の傾斜角を持たせて配置した原料ガス供給手段によってチタンを含む化合物のガス、反応ガス及びキャリアガスからなる原料ガスを導入するようにしたことを特徴とする光触媒薄膜の製造方法。

【請求項2】 チタンを含む化合物が β -ジケトン錯体または金属アルコキシドである請求項1に記載の光触媒薄膜の製造方法。

【請求項3】 反応ガスが酸素ガスと水素ガスである請求項1に記載の光触媒薄膜の製造方法。

【請求項4】 基板ホルダーに対する原料ガス供給手段の傾斜角が 5° ～ 45° である請求項1に記載の光触媒薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外光とともに可視光にも光触媒活性を示す光触媒薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に可視光で活性を有する光触媒薄膜は膜内部のO/Ti比が理論値2.0よりも小さいことが知られている。このような光触媒薄膜の製造方法は特開平10-146530号公報に記載されたものが知られている。これによれば、アセチルアセトンのようなキレート化材でチタンアルコキシドを化学修飾した錯体を原料としてゾル-ゲル法を用いて、深さ方向のO/Ti比を連続的に変化させた光触媒薄膜を作製することができる。この方法で作製された光触媒薄膜は表面よりも深い層におけるO/Ti比が表面におけるO/Ti比よりも小さく、可視光活性を有することが確認されている。この方法では成膜をした後に $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ で焼成をする必要がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来の方法では熱処理温度が $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ と高く、耐熱性の低い基板に製造することが困難である。

【0004】本発明は、従来技術における前記課題を解決するため、 400°C 以下の低温で可視光活性を有する酸化チタン薄膜を合成することができる光触媒薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の製造方法は、排気手段を有する反応チャンバー内に原料ガスを導入し、前記反応チャンバー内に設け

た基板ホルダーと電極との間に電力を供給して前記原料ガスをプラズマ化し、前記基板ホルダーに保持した所定温度の基板上に酸化チタン薄膜を形成する光触媒薄膜の製造方法であって、前記基板ホルダーを回転させながら、前記基板ホルダーと電極との間に前記基板ホルダーに対して所定の傾斜角を持たせて配置した原料ガス供給手段によって、チタンを含む化合物のガス、反応ガス及びキャリアガスからなる原料ガスを導入するようにしたことを特徴とする。また、前記本発明方法の構成においては、チタンを含む化合物が β -ジケトン錯体または金属アルコキシドであるのが好ましい。また、前記本発明方法の構成においては、反応ガスが酸素ガスと水素ガスであるのが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図1から図3を用いて説明する。

【0007】図1に本発明の製造方法で光触媒薄膜を作製するとき使用した化学蒸着装置の構成図を示す。

【0008】図1に示すように、反応チャンバー1内には、基板ホルダー4が回転自在に設けられている。そして、この基板ホルダー4には、基板加熱用ヒータ2が内蔵されているとともに、その下面に基板3を保持することができるようになっている。

【0009】ここで、基板ホルダー4は接地され、電極を兼ねている。また、反応チャンバー1内には基板ホルダー4に対向して電極5が設けられている。また、反応チャンバー1の側壁には、反応チャンバー1内を低圧状態にする保持するための排気手段6が設けられている。基板ホルダー4と電極5の間に形成されるプラズマ放電領域7内には、基板ホルダー4に対して所定の傾斜角 θ を持たせた状態で原料ガス供給手段8が設けられている。なお、図1中、9は基板ホルダー4を回転させるための回転機構、10は電極5に電力を供給するための高周波電源(13.56MHz)、11は電極5と反応チャンバー1とを絶縁するための絶縁体[例えば、テフロン(デュボン社製のポリテトラフルオロエチレンの商標名)]である。また、12はバルブ13を介して原料ガス供給手段8に連結した酸素ガスボンベ、20はバルブ19を介して原料ガス供給手段8に連結した水素ガスボンベである。14はバルブ15を介して原料ガス供給手段8に連結した気化器である。さらに気化器14には、バルブ16を介して窒素ガスボンベ17が連結されている。ここで、気化器14内には、液体のチタンを含む化合物18が入っている。なお、基板ホルダー4及び電極5の直径はそれぞれ400mmであり、基板ホルダー4の下面には大きさが $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1.1\text{mm}$ の基板3が4枚保持されている。

【0010】以下、上記のように構成された化学蒸着装置を用いて光触媒薄膜を製造する方法について説明する。まず、反応チャンバー1内を排気手段6によって排気し、反応チャンバー1内を低圧状態に保持する。つい

で、基板加熱用ヒータ2によって基板3を加熱し、基板ホルダー4を回転させながら、光触媒薄膜を形成するための原料ガスを原料ガス供給手段8によって反応チャンバー1内に供給する。この状態で基板ホルダー4と電極5との間に電力を供給すれば、プラズマ放電が起きる。これにより、基板3の上に光触媒薄膜を形成することができる。

【0011】上記したように原料ガス供給手段8を基板ホルダー4に対して所定の傾斜角 θ を持たせた状態で設けたことにより、基板3の上で原料ガスの流れを容易に層流とすることができる。すなわち、原料ガスを基板3の平面と平行に流すことができる。そして、基板3が原料ガスと接触する領域で光触媒薄膜が形成され、基板3が原料ガスと接触しない領域ではアニールされる。これを繰り返しながら間欠的に光触媒薄膜を製造することができる。その結果、基板3の上にアナターゼ型結晶構造の光触媒薄膜を製造することができる。また、原料ガス供給手段8を基板ホルダー4と電極5との間（プラズマ放電領域7内）に設け、基板ホルダー4を回転させるようにしたことにより、大面積に均一に光触媒薄膜を形成することができる。原料ガス供給手段8をプラズマ放電領域7内、すなわち基板3の近傍に設ければ、蒸気圧の低い原料ガスを用いる場合であっても、基板3の上に原料ガスを大量に到達させることができるからである。

【0012】次に成膜の原理について説明する。図2は基板ホルダー4周りの斜視図（ただし基板3は省略している）、図3はプラズマ放電領域7の近傍の断面図である。図2、図3に示すように、基板ホルダー4に対して所定の傾斜角 θ をもって設置された原料ガス供給手段8から原料ガスを供給すると、基板3が原料ガスと接触する領域21において光触媒薄膜が形成され、基板3が原料ガスと接触しない領域22においてはアニールされる。そして、これを繰り返しながら成膜すれば、結晶性の良好な光触媒薄膜を形成することができる。すなわち、還元状態になるアニールと成膜が間欠的に行われ、さらに還元性の水素ガスを導入することにより膜内部のO/Ti比が理論値2.0よりも小さく、可視光活性に有効な酸素欠損を有する光触媒薄膜を低温で作成することができる。

【0013】なお、本発明において、基板加熱温度は400°C以下に限らず、400°C以上700°C以下でも成膜することができる。

【0014】なお、本発明において、基板ホルダー4に対する原料ガス供給手段8の傾斜角 θ を5°よりも小さくすると、高品質の結晶性を有する光触媒薄膜を得ることができるが高堆積速度が得られにくかった。また、基板ホルダー4に対する原料ガス供給手段8の傾斜角 θ を45°よりも大きくすると、高堆積速度で光触媒薄膜を形成することができるが、結晶性が優れない場合が多い。

【0015】なお、以上の説明では金属アルコキシドにチタンテトライソプロポキシドを使用した例で説明した

が、その他のテトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウムイソプロパノール錯体、テトラ*n*-プロポキシチタニウム、テトライソブトキシチタニウム、テトラ*n*-ブトキシチタニウム、テトラsec-ブトキシチタニウム、テトラ*tert*-ブトキシチタニウム、テトラ（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、ジ*n*-ブトキシビス（トリエタノールアミン）チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコレート、チタニウムステアレートなどを用いてもよい。

【0016】また、反応ガスは酸素ガスのみでも成膜することは可能であるが、成膜条件が狭くなる。好ましくは水素ガスの流量が2~10sccmの範囲である。さらに、還元性のガスとして水素ガスを用いたがアンモニアなども同様に用いることができる。

【0017】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0018】（具体例1）図1において、気化器14内に出発原料のチタンを含む化合物18としてチタンイソプロポキシド($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$)をいれ、85°Cに加熱保持した。また、基板ホルダー4と原料ガス供給手段8との傾斜角（基板-ノズル角度）を20°に設定した。また、反応チャンバー1内は、排気手段6によって13.3Paに減圧されている。また、基板3としてはバリウムホウ珪酸ガラスを用い、基板加熱用ヒータ2によって200°Cに加熱した。まず、バルブ16を開き、窒素ガスボンベ17からキャリアガスとして窒素ガスを流量100sccmでチタンイソプロポキシドの入った気化器14に供給した。ついでバルブ13とバルブ15を開きチタンイソプロポキシドの蒸気及び窒素ガスとともに反応ガスとしての酸素ガスを酸素ボンベ12から流量100sccmで供給した。これにより、チタンイソプロポキシド蒸気、窒素ガス及び酸素ガスからなる原料ガスが反応チャンバー1内に導入され、プラズマが発生した（rfパワー：300W/cm²）。20分間反応させた結果、基板3の上に光触媒薄膜が形成された。なお、このときの基板3の回転数は60回転/分とした。光触媒薄膜を形成した後、基板3を室温付近まで冷却し、反応チャンバー1から取り出し、4枚の基板3のすべてにおいて、結晶構造はX線回折、膜構造は走査型電子顕微鏡、膜組成はX線光電子分光法による解析を行った。但し、光触媒薄膜の形成が不十分な外周部5mmは切断し40mm角となった基板3を10mm角に切断した後、解析を行った。その結果、形成された光触媒薄膜の結晶構造はアナターゼ型であった。また、光触媒薄膜の表面は平滑であり、膜厚は3.0μm、堆積速度は150nm/minであった。また、試料間におけるバラツキは3%以内であった。また、膜表面から50nmのO/Ti比は1.98であった。

【0019】次にこの光触媒薄膜の可視光下での光触媒特性について、アセトアルデヒド(CH_3CHO)の光分解特性と超親水性を調べることで評価した。これらの評価は

光源として420nm以下の波長を遮断するフィルターを取り付けた蛍光灯ランプの光源を用いた。まず、内容積1Lのステンレス製容器の中で底部に光触媒薄膜試料を設置した。その試料を照明できるように、あらかじめ、前面に420nm以下をカットするフィルターを取り付けた蛍光灯ランプの光源を設置した。そして、このステンレス容器内を窒素：酸素＝4：1のガスで置換した後、500ppmのアセトアルデヒドを混合した純窒素ガスを容器内に満たした。その後、蛍光灯ランプを点灯し2時間放置した。

【0020】照射2時間後、アセトアルデヒドの残存量及びアセトアルデヒドが光触媒反応により分解して生成する炭酸ガス(CO_2)の発生量をガスクロマトグラフィーで定量した。その結果、図4に示すようにアセトアルデヒドの残存量は200ppmで、最初は存在しない炭酸ガスが600ppm存在していた。

【0021】すなわち、420nm以上の可視光を照明することでアセトアルデヒドが光触媒反応により炭酸ガスまで分解したこと、つまり、可視光活性を示すことがわかった。

【0022】次に同じ光源を用いて、表面上に落とした水滴の接触角を測定することによって、光触媒特性のひとつである超親水性を調べた。この420nm以上の可視光による接触角は 2° であった。下記(表1)の第2列目に、本具体例1における製造条件と解析結果を示す。

【0023】(具体例2)上記具体例1において、一部の製造条件を変更して、基板3の上に光触媒薄膜を作製した。すなわち、気化温度を 90°C に、真空度を13.3Paに、基板温度を 150°C にそれぞれ変更した。次にバルブ16を開き、窒素ガスボンベ17からキャリアガスとして窒素ガスを流量100sccmでチタンイソプロポキシドの入った気化器14に供給した。ついでバルブ13、バルブ15及びバルブ19を開き、チタンイソプロポキシドの蒸気及び窒素ガスと共に反応ガスとしての酸素ガス及び水素ガスを酸素ボンベ12から流量1000sccm、水素ガスボンベ20から流量10sccmでそれぞれ供給した。これにより、チタンイソプロポキシド蒸気、窒素ガス、酸素ガス及び水素ガスからなる原料ガスが反応チャンバー1内に導入されプラズマが発生し(rfパワー： $300\text{W}/\text{cm}^2$)、20分間反応させ、基板3の上に光触媒薄膜を作製した。なお、堆積速度は $120\text{nm}/\text{min}$ であり、結晶構造はアナターゼ型であっ

た。また、膜表面から50nmのO/Ti比は1.99であった。光触媒特性の評価は(具体例1)と同様に行った。その結果を下記(表1)の第3列目に示す。アセトアルデヒドの光分解特性を調べたところ、アセトアルデヒドの残存量は300ppm、炭酸ガスの発生量は400ppmであり可視光活性を有することが確認できた。また、超親水性に関しては表面上に落とした水滴の接触角は 3° であった。

【0024】(具体例3)上記具体例1において、出発原料及び製造条件の一部を変更して、基板3の上に光触媒薄膜を作製した。すなわち、出発原料をチタンジビロイルメタンに、気化温度を 85°C に、基板加熱温度を 400°C に、キャリアガス流量を150sccmに、酸素ガス流量を500sccmに、水素ガス流量を2sccmにそれぞれ変更して、基板3の上に光触媒薄膜を作製した。なお、堆積速度は $130\text{nm}/\text{min}$ であり、結晶構造はアナターゼ型であった。また、膜表面から50nmのO/Ti比は1.97であった。光触媒特性の評価は(具体例1)と同様に行った。その結果を下記(表1)の第4列目に示す。アセトアルデヒドの光分解特性を調べたところ、アセトアルデヒドの残存量は250ppm、炭酸ガスの発生量は500ppmであり可視光活性を有することが確認できた。また、超親水性に関しては表面上に落とした水滴の接触角は 2° であった。

【0025】(具体例4)上記具体例1において、出発原料及び製造条件の一部を変更して、基板3の上に光触媒薄膜を作製した。すなわち、出発原料をチタンジビロイルメタンに、気化温度を 90°C に、基板加熱温度を 600°C に、キャリアガス流量を150sccmに、酸素ガス流量を200sccmに、水素ガス流量を0sccmにそれぞれ変更して、基板3の上に光触媒薄膜を作製した。なお、堆積速度は $150\text{nm}/\text{min}$ であり、結晶構造はアナターゼ型であった。また、膜表面から50nmのO/Ti比は1.97であった。光触媒特性の評価は(具体例1)と同様に行った。その結果を下記(表1)の第5列目に示す。アセトアルデヒドの光分解特性を調べたところ、アセトアルデヒドの残存量は275ppm、炭酸ガスの発生量は450ppmであり可視光活性を有することが確認できた。また、超親水性に関しては表面上に落とした水滴の接触角は 2.5° であった。なお、基板加熱温度が 600°C の高温でも可視光活性を有する光触媒薄膜を作製することができる。

【0026】

【表1】

	具体例1	具体例2	具体例3	具体例4
出発原料	チタンイソプロポキシド		チタンジピバロイルメタン	
気化温度	85℃	90℃	85℃	90℃
基板加熱温度	200℃	150℃	400℃	600℃
キャリアガス流量	100sccm	100sccm	150sccm	150sccm
酸素ガス流量	100sccm	1000sccm	500sccm	200sccm
水素ガス流量	0sccm	10sccm	2sccm	0sccm
結晶構造	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ
堆積速度	150nm/min	120nm/min	130nm/min	150nm/min
膜表面から50nmのO/Ti比	1.98	1.99	1.97	1.97
アセトアルデヒド残存量	200ppm	300ppm	250ppm	275ppm
CO ₂ 発生量	600ppm	400ppm	500ppm	450ppm
水の接触角	2°	3°	2°	2.5°

【0027】(比較例1) 比較例の光触媒活性な光触媒薄膜の試料をゾル-ゲル法で作製した。その方法を以下に示す。

【0028】85.6g (0.3モル) のチタンテトライソプロポキシド (Ti (OPr) 4) に攪拌しながら60.3g (0.6モル) のアセチルアセトン (AcAc) をビュレットを用いて徐々に滴下し、約1時間攪拌することにより安定なTi (AcAc) 2 (OPr) 2錯体溶液 (150ml) を得た。基板は透明な石英基板 (20×50×1mm) を使用した。上記の溶液を用いてディッピング法により、基板上に光触媒薄膜を形成させた (基板引き上げ速度=3.8cm/分)。約30分静置乾燥した後、空気中で500℃で30分間焼成した。膜厚は約70nmであった。X線回折による測定の結果、アナターゼ型結晶構造を有していることが明らかになった。

【0029】次に、この光触媒薄膜について、実施例とまったく同様にして、可視光線における光触媒活性を調べた。(比較例1) で作製した光触媒薄膜の成膜条件と解析結果を(表2)に示した。結晶構造はアナターゼ型であり、膜表面から50nmのO/Ti比は1.98であった。光触媒特性の評価は(具体例1)と同様に行った。その結果を下記(表2)の第2列目に示す。アセトアルデヒドの光分解特性を調べたところ、アセトアルデヒドの残存量は480ppm、炭酸ガスの発生量は40ppmであった。また、超親水性に関しては表面上に落とした水滴の接触角は10°であった。

【0030】

【表2】

	比較例1
出発原料	チタンテトライソプロポキシド
基板引き上げ速度	3.8cm/min
焼成温度	500℃
結晶構造	アナターゼ
膜表面から50nmのO/Ti比	1.98
アセトアルデヒド残存量	480ppm
CO ₂ 発生量	40ppm
水の接触角	10°

【0031】この(表1)、(表2)から明らかのように、本実施例による製造法で作製した光触媒薄膜は(比較例1)よりも高い可視光活性を有し、さらに低温で合成できるという点で優れている。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明に係る光触媒薄膜の製造方法によれば、可視光活性を有する光触媒薄膜を低温合成できるという格段の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る化学蒸着装置の実施例を示す断面図

【図2】本発明に係る化学蒸着装置の実施例における基板ホルダー周りの斜視図 (但し基板は省略している)

【図3】本発明に係る化学蒸着装置の実施例におけるプラズマ放電領域近傍の断面図

【図4】本発明に係る実施例 (具体例1) 及び (比較例

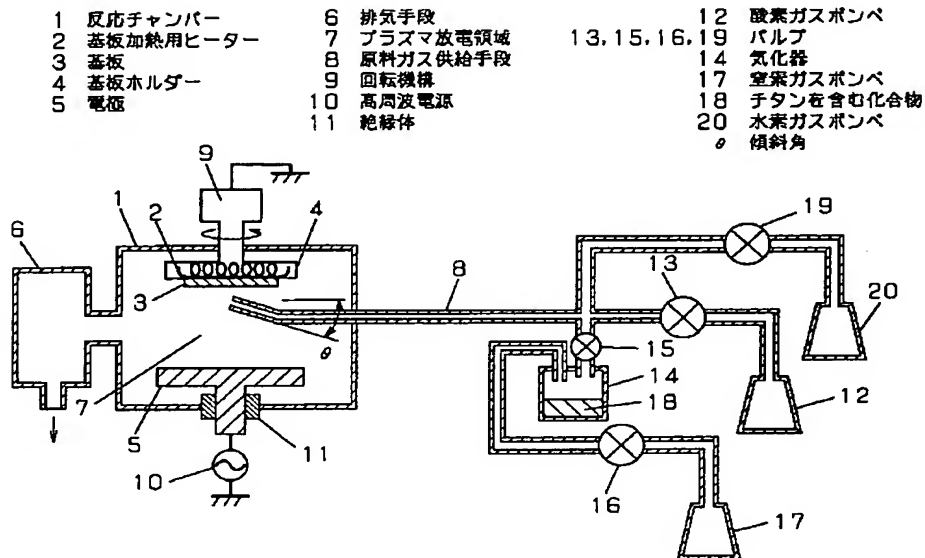
1) のアセトアルデヒド分解特性の評価結果を示すグラフ

【符号の説明】

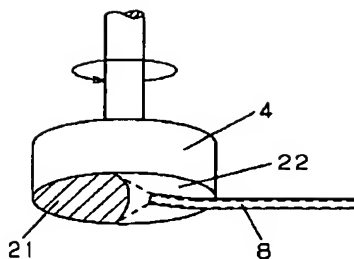
- 1 反応チャンバー
- 2 基板加熱用ヒーター
- 3 基板
- 4 基板ホルダー
- 5 電極
- 6 排気手段
- 7 プラズマ放電領域
- 8 原料ガス供給手段

- 9 回転機構
- 10 高周波電源
- 11 絶縁体
- 12 酸素ガスボンベ
- 13, 15, 16, 19 バルブ
- 14 気化器
- 17 窒素ガスボンベ
- 18 チタンを含む化合物
- 20 水素ガスボンベ
- 21 原料ガスと接触する領域
- 22 原料ガスと接触しない領域

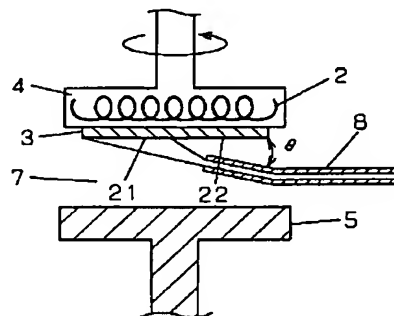
【図1】



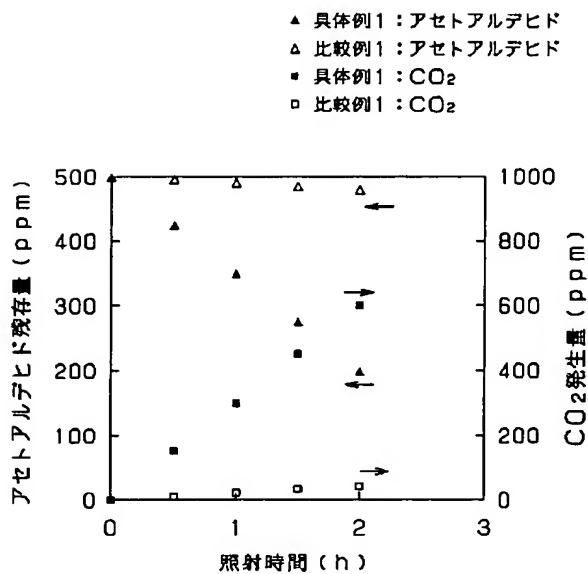
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 映志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 鳥井 秀雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA09 AA14 BA04A

BA04B BA04C BA27A BA27B

BA27C BA48A BC48C CA01

CA10 CA17 EA08 EC22Y

FA03 FB03

4K030 AA11 AA14 AA17 BA46 CA06

EA06 FA03 GA06 JA04 LA11